



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/06</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/34770</b>  (43) Date de publication internationale:    15 juillet 1999 (15.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale:    PCT/FR98/02688  (22) Date de dépôt international:    10 décembre 1998 (10.12.98)  (30) Données relatives à la priorité: 97/16807                  31 décembre 1997 (31.12.97)      FR  (71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).  (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): RESTLE, Serge [FR/FR]; 38, rue du Maréchal Joffre, F-95390 Saint Prix (FR). CAUWET-MARTIN, Danièle [FR/FR]; 53, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR).  (74) Mandataire: LE BLAINVAUX, Françoise; L'Oréal - DPI, 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <p style="text-align: right;">Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
(54) Title: COMPOSITIONS FOR TREATING KERATINOUS MATERIALS CONTAINING A COMBINATION OF A ZWITTERION POLYMER AND A WATER INSOLUBLE NON-VOLATILE SILICON  (54) Titre: COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN POLYMERE ZWITTERIONIQUE ET D'UNE SILICONE NON-VOLATILE ET INSOLUBLE DANS L'EAU		
$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{CH}=\underset{\text{R}_2}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Z}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-\text{N}^+\begin{matrix} \text{R}_3 \\   \\ \text{R}_4 \end{matrix}-\text{R}_5 \quad \text{A}^- \end{array} \quad (\text{I})$		
$\text{R}_6-\text{CH}=\text{CR}_7-\text{COOH} \quad (\text{II})$		
(57) Abstract  <p>The invention concerns a composition for treating keratinous materials in particular hair, containing in a cosmetically and/or dermatologically acceptable aqueous medium at least: a) a zwitterion polymer derived from the copolymerisation of at least one monomer of formula (I) in which: R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub>, identical or different, represent a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linear or branched alkyl radical; Z represents a NH group or an oxygen atom; n is a whole number between 2 and 5; A<sup>-</sup> is an anion derived from an organic or mineral acid; and at least a monomer of formula (II) in which: R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical; said polymer being water soluble at 1 wt.% with pH less than 6 and at 20 °C; b) a non-amine, non-volatile, water insoluble silicon with viscosity higher than 3.10<sup>5</sup> m<sup>2</sup>/s (300 centistokes).</p>		

(57) Abrégé

L'invention a pour objet une composition pour le traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux, contenant dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins: a) un polymère zwitterionique résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène, n est un nombre entier de 2 à 5, A<sup>-</sup> est un anion issu d'un acide organique ou minéral, et d'au moins un monomère de formule (II) dans laquelle R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle; ledit polymère étant soluble dans l'eau à 1 % en poids à pH inférieur à 6 et à 20 °C; b) une silicone non aminée, non-volatile, non-hydrosoluble de viscosité supérieure à 3.10<sup>5</sup>m<sup>2</sup>/s (300 centistokes).

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES  
CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN POLYMER ZWITTERIONIQUE ET  
D'UNE SILICONE NON-VOLATILE ET INSOLUBLE DANS L'EAU**

5

La présente invention est relative à de nouvelles compositions pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux contenant l'association d'un polymère zwitterionique et d'une silicone non aminée, non-volatile, non-hydrosoluble ainsi que leurs utilisations et procédés .

10

On recherche depuis quelques années dans le domaine des shampoings et après-shampoings des produits conditionneurs des cheveux permettant d'apporter des effets cosmétiques supplémentaires après application et rinçage tels que la douceur, la souplesse, un bon démêlage, un effet brillant et/ou un

15 effet coiffant.

On connaît dans l'art antérieur que les silicones sont des produits cosmétiques particulièrement recherchés dans les formulations capillaires pour leurs propriétés de conditionnement des cheveux, leurs propriétés adoucissantes, démêlantes et leur apport de brillance. Ces ingrédients présentent l'inconvénient, lorsqu'ils sont utilisés dans des compositions capillaires rincées de se déposer difficilement et de façon irrégulière sur les cheveux à l'application et après rinçage et de ne pas pouvoir apporter aux cheveux les effets recherchés propres aux silicones.

25

On a envisagé dans la demande de brevet WO91/03229 des compositions shampoings à base de polymères zwitterioniques comprenant un monomère de type ammonium quaternaire et un monomère de type acide carboxylique. Ces polymères utilisés seuls ne permettent pas encore d'obtenir des propriétés

30 cosmétiques satisfaisantes.

On a également envisagé dans le brevet US5650383 d'associer des silicones à un polymère amphotère du type acide acrylique/chlorure de diallyldiméthyl ammonium. Ces associations ne donnent pas encore entière satisfaction.

- 5 La demanderesse a maintenant découvert qu'en associant des polymères zwitterioniques particuliers à des silicones non aminées non volatiles, non solubles dans l'eau, de viscosité que l'on définira plus loin, on pouvait obtenir de manière surprenante des compositions cosmétiques à base de silicones non aminées ne présentant pas les inconvénients évoqués ci-dessus, produisant de  
10 meilleures performances cosmétiques notamment au niveau du toucher et du démêlage ainsi que de bonnes propriétés coiffantes.

En particulier, cette association favorise le dépôt de silicone sur les matières kératiniques.

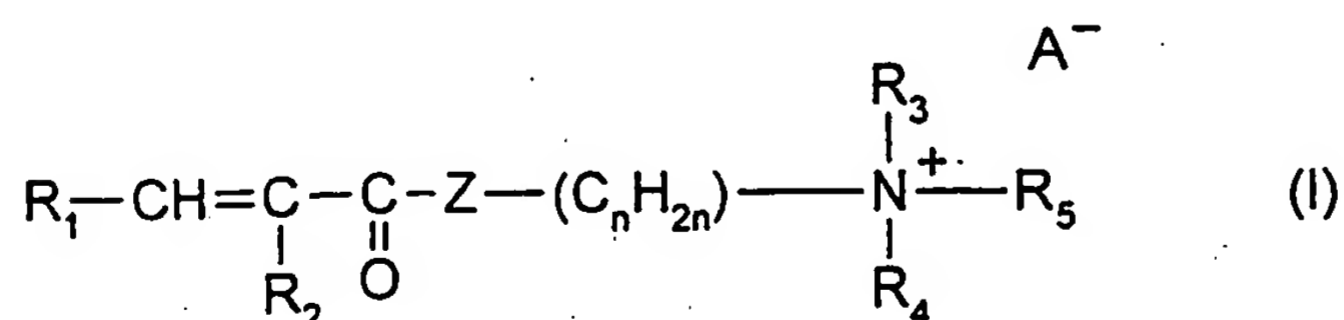
15

D'autre part, la demanderesse a découvert de manière inattendue qu'en associant les silicones de l'invention aux polymères zwitterioniques définis ci-dessous, on améliorerait nettement les performances cosmétiques du polymère zwitterionique.

20

L'invention a donc pour objet des compositions cosmétiques ou dermatologiques caractérisées par le fait qu'elles comprennent dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins :

- a) un polymère zwitterionique résultant de la copolymérisation d'au moins un  
25 monomère de formule (I) :



- dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de  
30 carbone,

Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,  
n est un nombre entier de 2 à 5,  
A<sup>-</sup> est un anion issu d'un acide organique ou minéral,

5 et d'au moins un monomère de formule (II) :



dans laquelle R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent un atome  
10 d'hydrogène ou un radical méthyle;

ledit polymère étant soluble dans l'eau à 1% en poids à pH inférieur à 6 et à  
20°C;

15 b) une silicone non aminée, non-volatile, non-hydrosoluble de viscosité  
supérieure à  $3 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (300 centistokes).

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un polymère zwitterionique  
défini ci-dessus dans une composition comprenant une silicone non aminée,  
20 non-volatile et insoluble dans l'eau pour augmenter l'effet conditionneur de la  
silicone..

Selon la présente invention, par matières kératiniques, on comprend les che-  
veux, les cils, les sourcils, la peau, les ongles, les muqueuses ou le cuir che-  
25 velu et plus particulièrement les cheveux.

Les monomères de formule (I) de la présente invention sont choisis, de  
préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,
- 30 - le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropylacrylamide,

quaternisés par exemple par un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un sulfate de dialkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 5 Plus particulièrement, le monomère de formule (I) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

Les monomères de formule (II) de la présente invention sont choisis, de  
10 préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique.

Plus particulièrement, le monomère de formule (II) est l'acide acrylique.

Les monomères constituant les polymères zwitterioniques de l'invention sont de  
15 préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés.

Le rapport du nombre de charges cationique/charge anionique est généralement inférieur à 1.

- 20 Les poids moléculaires moyen en poids des polymères zwitterioniques peuvent varier de 500 à 50.000.000 et sont de préférence compris entre 10.000 et 5 000 000.

Les polymères selon l'invention peuvent également contenir d'autre  
25 monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les polymères zwitterioniques selon l'invention sont par exemple décrits dans la demande de brevet DE 39 29 973.

30

Les polymères zwitterioniques particulièrement préférés selon l'invention sont choisis parmi les copolymères acide acrylique/chlorure d'acrylamidopropyl

triméthyl ammonium et les copolymères acide acrylique/chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

On peut également utiliser les terpolymères acide acrylique/chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium / acrylate de méthyle par exemple commercialisés sous la dénomination MERQUAT 2001 par la société CALGON.

Les silicones de l'invention présentent de préférence une viscosité supérieure à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (500 centistokes) et plus particulièrement supérieure à  $10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (1000 centistokes). De préférence, les silicones ont une viscosité inférieure à  $50.000.000 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Les viscosités sont mesurées à  $25^\circ\text{C}$ .

Dans tout ce qui suit ou qui précède, on entend désigner par silicone ou polysiloxane, en conformité avec l'acceptation générale, tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényls et en particulier vinyle; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosucci-

nates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

Selon l'invention, on désigne par silicone non aminée toute silicone ne comportant pas au moins une amine primaire ou un groupement ammonium quaternaire.

Parmi les silicones de l'invention de viscosité supérieure à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ , on peut citer :

- 10 (i) les polyalkylsiloxanes ;
- (ii) les polyarylsiloxanes ;
- (iii) les polyalkylarylsiloxanes ;
- (iv) les gommes de silicone ;
- (v) les résines de silicone ;
- 15 (vi) les polyorganosiloxanes, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ;
- (vii) les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives ;
- 20 (viii) les polymères siliconés greffés, à squelette organique non siliconé, constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère polysiloxane ;
- 25 (ix) les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère organique ne comportant pas de silicone ;
- 30 (x) ou leurs mélanges.

Parmi les polyalkylsiloxanes, on peut citer principalement :

- les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux triméthylsilyle, comme par exemple, et à titre non limitatif, les huiles SILBIONE de la série 70047 commercialisées par RHONE POULENC, l'huile 47 V 500 000 de RHONE POULENC ou certaines VISCASIL de la GENERAL ELECTRIC ;
  - les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux hydroxydiméthylsilyle telles que les huiles de la série 48 V de RHONE POULENC.
- 10 Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également mentionner les polyalkylsiloxanes vendus par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations commerciales ABILWAX 9800 et ABILWAX 9801 qui sont des polyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes.
- 15 Parmi les polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les polydiméthylméthylphénylsiloxanes ou les polydiméthyldiphénylsiloxanes, linéaires ou ramifiés tels que le produit DC 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING.
- 20 Les gommes de silicone, conformes à l'invention, sont des polyorganosiloxanes de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 200.000 et 1.000.000, utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles poly-phénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylène-
- 25 nes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécanes ou leurs mélanges.

On cite, par exemple, les composés suivants :

- polydiméthylsiloxane,
- 30 - poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],

- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],

On peut citer, par exemple, les mélanges suivants :

- 5           1) les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (DIMETHICONOL selon la nomenclature CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (CYCLOMETHICONE selon la nomenclature CTFA) tels que le produit Q2 1401 vendu par la société DOW CORNING ;
- 10           2) les mélanges formés à partir d'une gomme de polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique tels que le produit SF 1214 SILICONE FLUID de GENERAL ELECTRIC qui est une gomme SE 30 de poids moléculaire 500.000 solubilisée dans la SF 1202 SILICONE FLUID (décaméthylcyclopentasiloxane) ;
- 15           3) les mélanges de deux polydiméthylsiloxanes (PDMS) de viscosité différente, notamment d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS tels que les produits SF 1236 et CF 1241 de la GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une huile SE 30 définie ci-dessus de viscosité  $20 \text{ m}^2/\text{s}$  et
- 20           d'une huile SF 96 de viscosité  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (15% de gomme SE 30 et 85% d'huile SF 96). Le produit CF 1241 est le mélange d'une gomme SE 30 (33%) et d'une PDMS (67%) de viscosité  $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Les résines de silicone conformes à l'invention sont de préférence des

25           systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :

$\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ ,  $\text{RSiO}_{3/2}$ ,  $\text{SiO}_{4/2}$ , dans lesquelles R désigne un groupe hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux où R désigne un radical alkyle inférieur ou phényle.

30

Parmi ces résines, on peut citer le produit vendu sous le nom DOW CORNING 593 par DOW CORNING ou ceux vendus sous le nom SILICONE FLUID SS

4267 par la GENERAL ELECTRIC et qui sont des diméthyl/triméthypolysiloxanes.

Les polyorganosiloxanes organomodifiés de l'invention sont des polysiloxanes  
5 tels que définis précédemment, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

On cite, par exemple, les polysiloxanes comportant :

10

a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy, comportant éventuellement des groupes alkyle, tels que le produit dénommé lauryl méthicone copolyol vendu sous le nom Q2 5200 par DOW CORNING ;

15 b) des groupements (per)fluorés, comme les groupements trifluoroalkyls tels que, par exemple, ceux vendus par SHIN ETSU sous le nom FL 100 ;

c) des groupements thiols ;

20 d) des groupements carboxylates, tels que les produits décrits dans le brevet européen EP 185 507 de CHISSO CORPORATION ;

e) des groupements hydroxylés, tels que les polyorganopolysiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR 85-  
25 16334 et en particulier les polyorganopolysiloxanes à fonction  $\gamma$ -hydroxypropyle ;

f) des groupements alcoxylés comportant au moins 12 atomes de carbone, tels que le produit SILICONE COPOLYMER F755 de SWS SILICONES et les  
30 produits ABILWAX 2428, ABILWAX 2434, ABILWAX 2440 de la société GOLDSCHMIDT.

g) des groupements acyloxyalkyls comportant au moins 12 atomes de carbone, tels que les polyorganosiloxanes décrits dans la demande de brevet français FR 88-17433 et en particulier les polyorganosiloxanes à fonction stéaroyloxypropyle.

5

h) des groupements amphotères;

i) des groupements bisulfites.

- 10 Les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives utilisés dans le cadre de la présente invention ont de préférence la formule générale suivante :



dans laquelle :

- 15 - R et R', identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,  
- n est un nombre entier allant de 2 à 4,  
- a est un nombre entier supérieur ou égal à 5, de préférence compris entre 5 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- 20 - b est un nombre entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.  
- c est un nombre entier supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 1000 et encore plus particulièrement entre 5 et 300.
- 25 - Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,  
- le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris
- 30 entre environ 300 et environ 10.000,  
- les blocs siloxane représentent de 10 % environ à 95 % environ en poids du copolymère bloc,

- le poids moléculaire moyen en poids du copolymère bloc étant d'au moins 3.000 et de préférence compris entre 5000 et 1000000 et encore plus particulièrement entre 10000 et 200000.

5 R et R' sont préférentiellement choisis parmi le groupe comprenant les radicaux alkyls comme par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, les radicaux aryls comme par exemple phényle, naphthyle, les radicaux aralkyls comme par exemple benzyle, phényléthyle, les radicaux tolyle, xylyle et cyclohexyle.

10

Y est de préférence -R"-, -R"-CO-, -R"-NHCO-, -R"-NH-CO-NH-R'''-NHCO-, -R"-OCONH-R'''-NHCO-, où R" est un groupe alkylène divalent comme par exemple l'éthylène, le propylène ou le butylène et R''' est un groupe alkylène divalent ou un groupe arylène divalent comme -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-

15 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

Encore plus préférentiellement, Y représente un radical alkylène divalent, plus particulièrement le radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ou le radical C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

20 La préparation des copolymères blocs mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention est décrite dans la demande européenne EP 0 492 657 A1, dont l'enseignement est inclus à titre de référence dans la présente description.

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères  
25 contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non  
30 limitatives. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un

macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes fonctionnalisés.

Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A- 0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

10

Les polymères zwitterioniques de l'invention sont présents dans les compositions de l'invention dans des proportions allant de préférence de 0,01 à 20 % en poids et plus particulièrement de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15

Les silicones de l'invention sont généralement présentes dans les compositions dans des proportions allant de 0,001 à 20 % en poids et de préférence de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Le pH des compositions aqueuses conformes à l'invention est ajusté de préférence entre 3 et 11 et plus particulièrement entre 5 et 9 par l'emploi d'agents alcalinisants ou acidifiants ou de tampons.

Les compositions selon l'invention, lorsqu'elles se présentent en particulier sous forme de shampoing comprennent une base lavante, généralement aqueuse.

Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

30

La quantité minimale de base lavante est celle juste suffisante pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 30 % en poids, de préférence de 10 % à 25 % en poids, et encore plus préférentiellement de 12 % à 20 % en poids, du poids total de la composition  
5 finale.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

10 (i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou  
15 mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, alkyl amido éther sulfates, alkyl aryl polyéther sulfates, monoglycérides sulfates ; les alkyl  
20 sulfonates, alkylphosphates, alkyl amido sulfonates, alkyl aryl sulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl sulfo succinates, les alkyl éther sulfosuccinates, les alkyl amide sulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou  
25 acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de  
30 coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl ( $C_6$ - $C_{24}$ ) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les

acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

- 5 Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates et leurs mélanges.

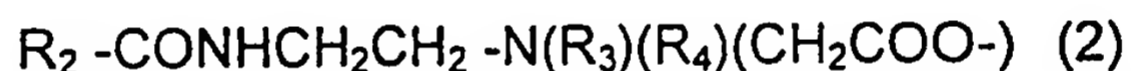
(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

- 10 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les
- 15 alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut
- 20 également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses
- 25 polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras de polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes
- 30 de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2528378 et US-2781354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxy-glycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub>- CHOH - SO<sub>3</sub>H

R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphocarboxyglycinate vendu sous la dénomination commerciale MIRANOL C<sub>2</sub>M concentré par la Société MIRANOL.

(iv) Tensioactifs cationiques :

5

Parmi les tensioactifs cationiques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxy-alkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que  
10 les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

15 Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable des compositions de l'invention est de préférence de l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tels que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

20 La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les séquestrants, les adoucissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les agents nacrants, les agents hydratants, les agents antipelliculaires ou anti-séborrhéiques, les agents de mise en suspension, les céramides, les pseudocéramides, les acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C<sub>16</sub>-  
25 C<sub>40</sub>, les hydroxyacides, les électrolytes, les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non siliconés, les protéines, les vitamines, les polymères ioniques ou non ioniques, les silicones hydrosolubles, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif  
30 classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 40% en poids par rapport au poids total de la

composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

10 Ces compositions peuvent se présenter sous la forme de liquides plus ou moins épaissis, de crèmes ou de gels et elles conviennent principalement au lavage, au soin et/ou au coiffage des cheveux. Elles peuvent aussi se présenter sous la forme de lotions à rincer.

15 Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques telles que les cheveux caractérisé par le fait qu'on applique directement sur lesdites matières mouillés une composition telle que définie ci-dessus, et après un éventuel temps de pause, qu'on effectue un rinçage à l'eau ; ledit procédé pouvant être répété plusieurs fois.

20 Comme indiqué précédemment, les compositions selon l'invention confèrent aux cheveux, après rinçage, un remarquable effet conditionneur qui se manifeste notamment par une facilité de démêlage des cheveux, et des propriétés de douceur, de lissage des cheveux, une légèreté et du volume.

25 Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

#### EXEMPLE 1

30

On a réalisé deux compositions de shampooing, l'une conforme à l'invention (composition A) et l'autre comparative (composition B) :

	<u>A</u> Invention	<u>B</u> Comparatif
- Lauryléthersulfate de sodium (C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> à 70/30) à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	3 gMA	3 gMA
Lauryl amido ether(3 OE) carboxylate de sodium à 30% de MA (AKYPO FOAM 30 BV de KAO)	12 gMA	12 gMA
- Silicone (60 000 cSt) (*)	2 g	2 g
- Copolymère de chlorure de diallyl diméthylammonium et d'acide acryli- que (MERQUAT 280 de CALGON)	—	2 gMA
- Copolymère acide acrylique / chlo- rure de méthacrylamidopropyl trimé- thylammonium en solution aqueuse à 10% de MA	2 gMA	—
Mélange 1-(hexa décyloxy)-2- octadécanol/ alcool cétylique	2,5 g	2,5 g
- Monoisopropanolamide d'acides de coprah	1,5 g	1,5 g
- NaOH qs pH		7,5
- HCl qs pH	7,5	
- Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g

(\*) : Polydiméthylsiloxane de viscosité 60 000 cSt commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination FLUID DC 200 - 60 000 cSt.

5

On effectue un shampoing en appliquant environ 1 g de la composition A sur des mèches de 2,5 g de cheveux naturels préalablement mouillés. On fait

mousser le shampoing, on laisse pauser pendant 10 minutes puis on rince abondamment à l'eau. On sèche les mèches à 60°C pendant 30 minutes. On procède selon le même mode opératoire que ci-dessus avec la composition comparative B.

5

Analytiquement, on a montré que le dépôt de la silicone sur les cheveux est supérieure avec la composition A selon l'invention.

10 **Exemple 2 :**

On prépare un shampoing de composition suivante :

- |    |  |        |
|----|--|--------|
| 15 | Alkyl C <sub>9</sub> /C <sub>11</sub> polyglucoside (1.4) en solution aqueuse à 40%<br>vendu par KAO sous le nom de KAG 40   | 10g MA |
|    | Lauryl amido ether(3 OE) carboxylate de sodium à 30% de MA<br>dans l'eau vendu par KAO sous le nom d'AKYPO FOAM 30 BV  | 5g MA  |
| 20 | Terpolymère acide acrylique/chlorure de méthacrylamidopropyl<br>triméthyl-ammonium/acrylate de méthyle en solution aqueuse à<br>20% vendu sous la dénomination de MERQUAT 2001 par<br>CALGON | 1g MA  |
| 25 | Polydiméthylsiloxane (viscosité 250000 Cst) vendu sous la<br>dénomination de MIRASIL DM 500000 par la société<br>RHONE POULENC   | 1g     |
|    | Monoisopropanolamide d'acides de coprah  | 2g     |
| 30 | Mélange 1-(hexa décyl oxy)-2-octadécanol/ alcool cétyle  | 2.5g   |

Acide polyacrylique reticulé vendu sous le nom de  
CARBOPOL 980 par GOODRICH 0,5 g

Conservateurs, parfum qs

5

Eau q.s.p. 100g

pH ajusté à 6 (Na OH)

- 10 On obtient un shampoing présentant de bonnes propriétés moussantes, un effet coiffant et qui confère au cheveux secs un toucher lisse et doux.

### Exemple 3

15

On prépare un shampoing de composition suivante :

Laurylsulfate d'ammonium en solution aqueuse à 30% de MA  
(EMPICOL AL 30/FL de ALBRIGHT et WILSON) 12gMA

20

Poly(diméthyl méthylcétyl méthylpolyoxyéthylénéné) siloxane  
de viscosité 5000 CSt  
(ABIL EM 90 de GOLDSCHMID)T 2g

25 Distéarate d'éthylene glycol 1g MA

Diéthanolamide de coprah 2g MA

30 Copolymère chlorure d'acrylamido propyl triméthyl ammonium/  
acrylate de sodium en solution aqueuse à 37% de MA  
(POLYQUART KE 3033 de HENKEL) 1.5 gMA

Conservateurs, parfum            qs

Eau                                    qsp                                    100g

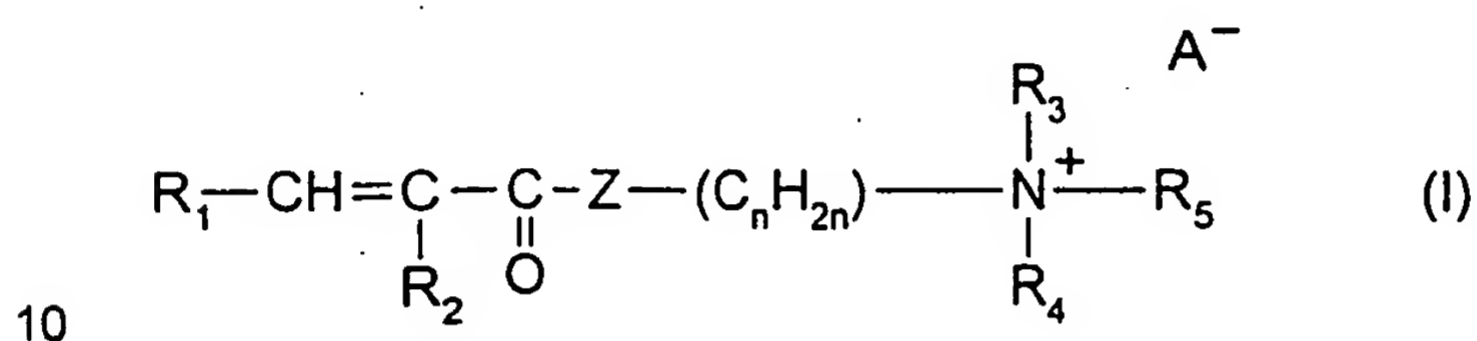
5    pH ajusté à    7( HCl)

On obtient un shampoing présentant de bonnes propriétés moussantes, un effet coiffant et qui confère au cheveux secs un toucher lisse et doux.

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle  
5 comprend dans un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable au moins :

a) un polymère zwitterionique résultant de la copolymérisation d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome  
d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents,  
représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de  
15 carbone,

$Z$  représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,

$n$  est un nombre entier de 2 à 5,

$A^-$  est un anion issu d'un acide organique ou minéral,

20 et d'au moins un monomère de formule (II) :



dans laquelle  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome  
25 d'hydrogène ou un radical méthyle;

ledit polymère étant soluble dans l'eau à 1% en poids à pH inférieur à 6 et à  
20°C;

b) une silicone non aminée, non-volatile, non-hydrosoluble de viscosité supérieure à  $3.10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (300 centistokes).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les  
5 silicones présentent une viscosité supérieure à  $5.10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (500 centistokes) et plus particulièrement supérieure à  $10.10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (1000 centistokes).

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les silicones sont choisis dans le groupe constitué par :

- 10 (i) les polyalkylsiloxanes ;
- (ii) les polyarylsiloxanes ;
- (iii) les polyalkylarylsiloxanes ;
- (iv) les gommes de silicone ;
- (v) les résines de silicone ;
- 15 (vi) les polyorganosiloxanes, comportant dans leur structure générale, un ou plusieurs groupements organofonctionnels directement fixés sur la chaîne siloxanique ou fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ;
- (vii) les copolymères blocs ayant un bloc linéaire polysiloxane-polyoxyalkylène comme unités répétitives ;
- 20 (viii) les polymères siliconés greffés, à squelette organique non siliconé, constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère polysiloxane ;
- 25 (ix) les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromonomère organique ne comportant pas de silicone ;
- 30 (x) ou leurs mélanges.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les polyalkylsiloxanes sont choisis dans le groupe constitué par :

- les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux triméthylsilyle,
- les polydiméthylsiloxanes linéaires à groupements terminaux hydroxydiméthyl silyle .

5

5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les gommes de silicone sont des polydiorganopolysiloxanes de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 200.000 et 1.000.000 seuls ou en mélange dans un solvant.

10

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les gommes de silicone sont choisies parmi les composés suivants :

- polydiméthylsiloxane,
- poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
- 15 - poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],

7. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les gommes de silicone sont choisies dans le groupe constitué par :

- a) les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'un polydiméthylsiloxane cyclique ;
- b) les mélanges formés à partir d'une gomme de polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique ;
- 25 c) les mélanges d'une gomme polydiméthylsiloxane (PDMS) et d'une huile PDMS.

8. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les résines de silicone sont des systèmes siloxaniques renfermant les unités :

30  $R_2SiO_{2/2}$ ,  $RSiO_{3/2}$ ,  $SiO_{4/2}$ , dans lesquelles R désigne un groupe hydrocarboné possédant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupement phényle.

9. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes organomodifiés sont choisis parmi ceux comportant :

- a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy, comportant éventuellement des groupes alkyls ;
- b) des groupements (per)fluorés ;
- c) des groupements thiols ;
- d) des groupements carboxylates ;
- e) des groupements hydroxylés ;
- 10 f) des groupements alcoxylés ;
- g) des groupements acyloxyalkyls ;
- h) des groupements amphotères ;
- i) des groupements bisulfites.

15 10. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère bloc linéaire répond à la formule générale:



dans laquelle :

- R et R' identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ne contenant pas d'insaturation aliphatique,
- 20 - n est un nombre entier compris entre 2 et 4,
- a est un nombre entier supérieur ou égal à 5,
- b est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- c est un nombre entier supérieur ou égal à 4,
- 25 - Y représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,
- le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris
- 30 entre environ 300 et environ 10.000,
- les blocs siloxane représentent de 10% environ à 95% environ en poids du copolymère bloc,

- le poids moléculaire moyen du copolymère bloc étant d'au moins 3000.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la silicone est présente dans des proportions allant  
5 de 0,001 à 20 % en poids et de préférence de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les monomères de formule (I) sont choisis dans le  
10 groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,
- le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropylacrylamide,
- 15 quaternisés par exemple par un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un sulfate de dialkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le monomère de formule (I) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl  
20 triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que les monomères de formule (II) sont choisis dans le  
25 groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le monomère de formule (I) est l'acide acrylique.

30

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le polymère zwitterionique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'acide acrylique et de chlorure de

d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et les copolymères acide acrylique/chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16,  
5 caractérisée par le fait que le polymère zwitterionique est présent dans des concentrations allant de 0,01 à 20 % en poids et de préférence de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17,  
10 caractérisée par le fait que le pH est ajusté entre 3 et 11.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18,  
caractérisée par le fait qu'elle comporte en plus une base lavante constituée d'au moins un tensioactif ou d'un mélange de tensioactifs choisis dans le  
15 groupe des tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que la base lavante représente de 4 à 30 % en poids du poids total de la composition.

20

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constituée d'eau ou d'un mélange d'eau et d'alcool inférieur.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle contient en au moins un additif choisi parmi les séquestrants, les adoucissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les agents  
25 nacrants, les agents hydratants, les agents antipelliculaires ou anti-séborrhéiques, les agents de mise en suspension, les céramides, les pseudo-céramides, les acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C<sub>16</sub>-C<sub>40</sub>, les hydroxyacides, les électrolytes, les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non siliconés, les protéines, les vitamines,  
30

les polymères ioniques ou non ioniques, les silicones hydrosolubles, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

- 5    **23.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'elle est un produit à rincer pour le lavage, le soin et/ou le coiffage des cheveux.

- 10   **24.** Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique directement sur lesdites matières mouillées une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, que l'on effectue après un éventuel temps de pose, un rinçage à l'eau.

- 15   **25.** Utilisation d'un polymère zwitterionique défini selon la revendication 1 dans une composition comprenant une silicone non aminée, non volatile et insoluble dans l'eau pour augmenter l'effet conditionneur de la silicone.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/FR 98/02688A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 535 447 A (HENKEL KGAA) 7 April 1993 see page 3, line 12 - line 28 see page 6, line 2; claims 1-13 ---	1
A	EP 0 604 717 A (WELLA AG) 6 July 1994 see page 3, line 52 - page 4, line 6; claims 1,6-9 ---	
A	EP 0 014 479 A (WELLA AG) 20 August 1980 see page 3, line 24 - line 34; claims 1,4; example 1 ---	
A	EP 0 761 206 A (OREAL) 12 March 1997 see example 1 ---	
A	WO 97 35544 A (PROCTER & GAMBLE) 2 October 1997 see abstract; claims 1,2,5,6 -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 1999

Date of mailing of the international search report

26/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No

PCT/FR 98/02688

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0535447 A	07-04-1993	DE 4131898 A	01-04-1993
		AT 144698 T	15-11-1996
		CA 2120009 A	01-04-1993
		DE 59207471 D	05-12-1996
		DK 605503 T	24-02-1997
		WO 9305756 A	01-04-1993
		EP 0605503 A	13-07-1994
		ES 2093276 T	16-12-1996
		GR 3021679 T	28-02-1997
		JP 6510771 T	01-12-1994
		MX 9205396 A	01-03-1993
		US 5631003 A	20-05-1997
EP 0604717 A	06-07-1994	DE 4240471 A	09-06-1994
		BR 9304897 A	14-06-1994
		ES 2061429 T	16-12-1994
		JP 6192052 A	12-07-1994
EP 0014479 A	20-08-1980	DE 2905257 A	21-08-1980
		JP 1242386 C	26-11-1984
		JP 55111412 A	28-08-1980
		JP 59014445 B	04-04-1984
		US 4331167 A	25-05-1982
		ZA 8000738 A	25-02-1981
EP 0761206 A	12-03-1997	FR 2738482 A	14-03-1997
		AT 162708 T	15-02-1998
		BR 9604214 A	26-05-1998
		CA 2184628 A	08-03-1997
		DE 69600155 D	05-03-1998
		DE 69600155 T	07-05-1998
		ES 2117476 T	01-08-1998
		JP 2756440 B	25-05-1998
		JP 9110653 A	28-04-1997
		PL 315966 A	17-03-1997
		US 5756076 A	26-05-1998
WO 9735544 A	02-10-1997	AU 2320197 A	17-10-1997
		EP 0889714 A	13-01-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/02688

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultées au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 535 447 A (HENKEL KGAA) 7 avril 1993 voir page 3, ligne 12 - ligne 28 voir page 6, ligne 2; revendications 1-13 ---	1
A	EP 0 604 717 A (WELLA AG) 6 juillet 1994 voir page 3, ligne 52 - page 4, ligne 6; revendications 1,6-9 ---	
A	EP 0 014 479 A (WELLA AG) 20 août 1980 voir page 3, ligne 24 - ligne 34; revendications 1,4; exemple 1 ---	
A	EP 0 761 206 A (OREAL) 12 mars 1997 voir exemple 1 ---	
A	WO 97 35544 A (PROCTER & GAMBLE) 2 octobre 1997 voir abrégé; revendications 1,2,5,6 -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/02/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/02688

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0535447 A	07-04-1993	DE 4131898 A	01-04-1993
		AT 144698 T	15-11-1996
		CA 2120009 A	01-04-1993
		DE 59207471 D	05-12-1996
		DK 605503 T	24-02-1997
		WO 9305756 A	01-04-1993
		EP 0605503 A	13-07-1994
		ES 2093276 T	16-12-1996
		GR 3021679 T	28-02-1997
		JP 6510771 T	01-12-1994
		MX 9205396 A	01-03-1993
		US 5631003 A	20-05-1997
EP 0604717 A	06-07-1994	DE 4240471 A	09-06-1994
		BR 9304897 A	14-06-1994
		ES 2061429 T	16-12-1994
		JP 6192052 A	12-07-1994
EP 0014479 A	20-08-1980	DE 2905257 A	21-08-1980
		JP 1242386 C	26-11-1984
		JP 55111412 A	28-08-1980
		JP 59014445 B	04-04-1984
		US 4331167 A	25-05-1982
		ZA 8000738 A	25-02-1981
EP 0761206 A	12-03-1997	FR 2738482 A	14-03-1997
		AT 162708 T	15-02-1998
		BR 9604214 A	26-05-1998
		CA 2184628 A	08-03-1997
		DE 69600155 D	05-03-1998
		DE 69600155 T	07-05-1998
		ES 2117476 T	01-08-1998
		JP 2756440 B	25-05-1998
		JP 9110653 A	28-04-1997
		PL 315966 A	17-03-1997
		US 5756076 A	26-05-1998
WO 9735544 A	02-10-1997	AU 2320197 A	17-10-1997
		EP 0889714 A	13-01-1999